

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 1 月 3 日 (03.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/000605 A1

(51) 国際特許分類⁷: C03B 29/22

田市 緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術
総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05104

(22) 国際出願日: 2002 年 5 月 27 日 (27.05.2002)

(74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA,Eiji et al.); 〒
541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜
T N K ビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-191566 2001 年 6 月 25 日 (25.06.2001) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都 千代田区
霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟橋 良次
(FUNAHASHI,Ryoji) [JP/JP]; 〒563-8577 大阪府 池田
市 緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術
総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 松原 一郎
(MATSUBARA,Ichiro) [JP/JP]; 〒563-8577 大阪府 池
田市 緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術
総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 鹿野 昌弘
(SHIKANO,Masahiro) [JP/JP]; 〒563-8577 大阪府 池

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SINGLE CRYSTAL OF COMPOSITE OXIDE

(54) 発明の名称: 複合酸化物単結晶の製造方法

(57) Abstract: A method for producing an oxide material having an excellent thermoelectric transducing capability in a simple production process. The method for producing a composite oxide single crystal is characterized in that a material mixture composed of a Bi-containing substance, an Sr-containing substance, a Ca-containing substance, a Co-containing substance, and a Te-containing substance, or a material mixture containing the above-mentioned substances and a Pb-containing substance is heat-treated below the melting temperatures in an oxygen-containing atmosphere. The composite oxide single crystal normally has a length of about 10-10,000 μm , a width of about 20-200 μm , a thickness of about 1-5 μm , and a fibrous shape like a ribbon. By the method, a composite oxide single crystal having an excellent thermoelectric transducing capability can be produced by heat-treating the material at a relatively low temperature below the melting point. Therefore the heat-treatment is relatively easy and safe, and the cost is low.

[続葉有]

WO 03/000605 A1



(57) 要約:

本発明は、優れた熱電交換性能を有する酸化物材料を簡単な工程で製造できる方法を提供するものである。本発明は、B i 含有物、S r 含有物、C a 含有物、C o 含有物及びT e 含有物からなる原料混合物、又はこれにP b 含有物を加えた原料混合物を、酸素含有雰囲気中で融点を下回る温度で熱処理することを特徴とする複合酸化物単結晶の製造方法である。本発明方法で得られる複合酸化物単結晶は、通常、長さ10～10000 μ m程度、幅20～200 μ m程度、厚さ1～5 μ m程度のリボン形状の繊維状複合酸化物単結晶である。本発明方法によれば、融点を下回る比較的低い温度で熱処理するだけで、優れた熱電変換性能を有する複合酸化物単結晶を製造することができるので、熱処理作業が比較的容易で安全性が高く、しかもコスト面でも有利である。

明 細 書

複合酸化物単結晶の製造方法

技 術 分 野

本発明は、複合酸化物単結晶の製造方法に関する。

5

背 景 技 術

我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は30%程度しかなく、約70%ものエネルギーを最終的には熱として大気中に廃棄している。また、工場やごみ焼却場などにおいて燃焼により生ずる熱も他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように、我々人類は非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

10

エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用できるようにすることが有効である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は有効な手段である。この熱電変換とは、ゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端で温度差をつけることで電位差を生じさせて発電を行うエネルギー変換法である。この熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中（室温）に配置して、それぞれの両端に導線を接続するだけで電気が得られ、一般の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。このためコストも安く、燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電を行うことができる。

15

20

このように、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待されているが、熱電発電を実現するためには、高い熱電変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料が必要となる。現在、高い熱電変換効率を有する物質として知られているものは、金属間化合物であり、その中でも、廃熱の温度域である600～1000K程度の温度域で高い変換効率を有する材料は、TeAgSb系金属化合物である。しかしながら、TeやSbは毒性を有する希少元素であり、しかも酸化し易いために空気中では利用できない点等を考慮すると、TeAgSb系金属化合物の実用材としての応用には限界

25

がある。このため、毒性が少なく、存在量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有する材料の開発が期待されている。

耐熱性や化学的耐久性に優れた材料としては金属酸化物が考えられるが、金属酸化物の熱電変換効率は、T e A g S b系金属化合物と比較すると一桁程度低いのが現状である。これは、従来知られている10 mΩ c m程度以下の電気抵抗率を有する導電性の良好な酸化物は、ゼーベック係数が数十μ V / K程度以下の低い値しか示さないためである。

この様な点から、優れた熱電変換効率を有する酸化物について、種々の研究がなされており、特許第3089301号、特許第3069701号等において、各種の複合酸化物が報告されている。

しかしながら、複合酸化物を熱電変換材料として実用化するためには、より一層優れた熱電変換性能を有する複合酸化物を簡単な工程で製造できる方法の開発が望まれている。

発 明 の 開 示

本発明の主な目的は、優れた熱電変換性能を有する酸化物材料を簡単な工程で製造できる方法を提供することである。

本発明者は、上記した如き課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、B i 含有物、S r 含有物、C a 含有物及びC o 含有物からなる原料物質、又はこれにP b化合物を加えた原料物質に、更に、T e 含有物を添加した混合物を原料として用い、これを酸素含有雰囲気中で焼成する場合には、融点を下回る温度で加熱するだけで、C o 及びOを含み、更にB i、P b、S r、C a等を構成元素とする繊維状の複合酸化物単結晶が焼結体の表面から成長し、形成された単結晶は優れた熱電変換性能を有するものとなることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記の複合酸化物単結晶の製造方法を提供するものである。

1. B i 含有物、S r 含有物、C a 含有物、C o 含有物及びT e 含有物からなる原料混合物、又はこれにP b含有物を加えた原料混合物を、酸素含有雰囲気中で融点を下回る温度で熱処理することを特徴とする複合酸化物単結晶の製造方法。
2. 複合酸化物単結晶が、焼結体の表面から成長した繊維状の単結晶である上記項1に記載の方法。

3. 熱処理温度が800～1000℃である上記項1に記載の複合酸化物単結晶の製造方法。

4. 原料混合物におけるBi含有物、Pb含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物の混合割合が、 $Bi : Pb : Sr : Ca : Co : Te$ (元素比) = 1.6～2.5 : 0～0.6 : 1.8～2.5 : 1.8～2.5 : 2.0 : 0.5～1.5であり、形成される酸化物単結晶の平均組成が、 $Bi_{1.5 \sim 3.1} Pb_{0 \sim 0.5} Sr_{1.3 \sim 2.2} Ca_{0 \sim 0.8} Co_{2O_{9-x}}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)である上記項1～3のいずれかに記載の複合酸化物単結晶の製造方法。

5. 原料混合物におけるBi含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物の混合割合が、 $Bi : Sr : Ca : Co : Te$ (元素比) = 1.8～2.5 : 1.8～2.5 : 1.8～2.5 : 2.0 : 0.5～1.5であり、形成される酸化物単結晶の平均組成が、 $Bi_{1.9 \sim 3.1} Sr_{1.3 \sim 2.2} Ca_{0 \sim 0.8} Co_{2O_{9-x}}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)である上記項1～3のいずれかに記載の複合酸化物単結晶の製造方法。

6. 原料混合物におけるBi含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物の混合割合が、 $Bi : Sr : Ca : Co : Te$ (元素比) = 0.5～1.5 : 0.5～1.5 : 0.5～1.5 : 2.0 : 0.5～1.5であり、形成される酸化物単結晶の平均組成が、 $Ca_{1.3 \sim 3.0} Sr_{0 \sim 0.5} Bi_{0 \sim 0.5} Co_{2O_{5-x}}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)である上記項1～3のいずれかに記載の複合酸化物単結晶の製造方法。

本発明の複合酸化物単結晶の製造方法では、Bi含有物、Sr含有物、Ca含有物、Co含有物及びTe含有物からなる原料混合物、又はこれに更にPb含有物を加えた原料混合物を用いる。これらの原料物質は、焼成により酸化物を形成し得るものであれば特に限定なく使用でき、金属単体、酸化物、各種化合物（炭酸塩等）等を用いることができる。例えばBi含有物としては、酸化ビスマス (Bi_2O_3 , Bi_2O_5)、硝酸ビスマス ($Bi(NO_3)_3$)、塩化ビスマス ($BiCl_3$)、水酸化ビスマス ($Bi(OH)_3$)、アルコキシド化合物 ($Bi(OC_2H_5)_3$, $Bi(OC_3H_7)_3$ 等)等を用いることができ、

- Sr含有物としては酸化ストロンチウム (SrO)、塩化ストロンチウム (SrCl_2)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{OH})_2$)、アルコキシド化合物 ($\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 等)等を用いることができ、
- 5 Ca含有物としては酸化カルシウム (CaO)、塩化カルシウム (CaCl_2)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、アルコキシド化合物 ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 等)等を用いることができ、Co含有物としては酸化コバルト (CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4)、塩化コバルト (CoCl_2)、炭酸コバルト (CoCO_3)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化コ
- 10 バルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$)、アルコキシド化合物 ($\text{Co}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 等)等を用いることができ、Te含有物としては酸化テルル (TeO_2)、硝酸テルル ($\text{Te}(\text{NO}_3)_4$)、塩化テルル (TeCl_4)、アルコキシド化合物 ($\text{Te}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Te}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 等)等を用いることができ、
- 15 Pb含有物としては、酸化鉛 (PbO)、硝酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、塩化鉛 (PbCl_2)、水酸化鉛 ($\text{Pb}(\text{OH})_2$)、アルコキシド化合物 ($\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 等)等を用いることができる。また目的とする複合酸化物の構成元素を二種以上含む原料物質を使用してもよい。
- 20 原料物質の混合割合は、目的とする酸化物単結晶の組成に応じて決めることができる。例えば、原料混合物におけるBi含有物、Pb含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物の混合割合が、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Co}:\text{Te}$ (元素比) = $1.6 \sim 2.5 : 0 \sim 0.6 : 1.8 \sim 2.5 : 1.8 \sim 2.5 : 2.0 : 0.5 \sim 1.5$ である場合には、形成される酸化物単結晶の平均組成は、
- 25 $\text{Bi}_{1.5 \sim 3.1} \text{Pb}_{0 \sim 0.5} \text{Sr}_{1.3 \sim 2.2} \text{Ca}_{0 \sim 0.8} \text{Co}_{2\text{O}_{9-x}}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)となる。この様な原料混合物において、Pb含有物を含まない場合、例えば、 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Co}:\text{Te}$ (元素比) = $1.8 \sim 2.5 : 1.8 \sim 2.5 : 1.8 \sim 2.5 : 2.0 : 0.5 \sim 1.5$ である場合には、平均組成が、 $\text{Bi}_{1.9 \sim 3.1} \text{Sr}_{1.3 \sim 2.2} \text{Ca}_{0 \sim 0.8} \text{Co}_{2\text{O}_{9-x}}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)の酸化物単

結晶を形成することができる。

また、Bi含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物の混合割合が、 $Bi : Sr : Ca : Co : Te$ (元素比) = $0.5 \sim 1.5 : 0.5 \sim 1.5 : 0.5 \sim 1.5 : 2.0 : 0.5 \sim 1.5$ である場合には、形成される酸化物単結晶の平均組成は $Ca_{1.3 \sim 3.0} Sr_{0 \sim 0.5} Bi_{0 \sim 0.5} Co_2 O_{5-x}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) となる。

本発明方法では、上記したTe含有物を含有する原料混合物を用いることによって、融点を下回る温度で熱処理するという簡単な方法によって、焼結体の表面から複合酸化物単結晶を成長させることができる。形成される複合酸化物は、Teを含有せず、Co及びOを含むリボン形状を有する繊維状の複合酸化物単結晶となる。該複合酸化物は、原料混合物の組成によって、その他の構成成分として、Bi、Pb、Sr、Co等を含むものとなる。

原料物質の混合方法については限定はなく、原料物質を十分に混合できる方法であれば良いが、必要に応じて、原料物質を適宜粉碎することによって、焼成反応の効率を向上させることができる。

また、熱処理を行う際には、原料物質を混合し、適当な形状に成形すればよいが、この際加圧成形することによって、焼成反応の効率を向上させることも可能である。

熱処理温度については、原料物質の融点を下回る温度であって、焼結体が形成される温度とすれば良く、通常は、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度とすればよい。熱処理雰囲気は、空気中や酸素気流中などの酸素含有雰囲気とすればよい。酸素気流中で熱処理する場合には、例えば、酸素流量 300 ml/分 程度以下の酸素気流を利用することができる。熱処理時の酸素流量により得られる複合酸化物の含有酸素量を制御することが可能であり、酸素流量が多いほど含有酸素量も多くなる傾向がある。但し、複合酸化物における含有酸素量の変化は電気特性に大きな影響を及ぼさない。

熱処理手段については、特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等の任意の手段を採用することができる。

熱処理時間については特に限定はなく、目的とする単結晶の成長の程度に応じ

て決めればよいが、通常、60～300時間程度の加熱時間とすればよい。

また、上記した条件による熱処理に先立って、必要に応じて、単結晶を成長させる際の熱処理温度を下回る温度で加熱して結晶質の焼成物を形成し、その後、上記した条件で熱処理してもよい。また、原料として、炭酸塩や有機化合物等を用いる場合には、焼成する前に、予め仮焼して原料物質を分解させて酸化物とした後、熱処理を行って目的とする複合酸化物を形成することが好ましい。仮焼条件については、原料の種類に応じて適宜決めればよいが、例えば、600～800℃程度で5～20時間程度加熱すればよい。

尚、複合酸化物単結晶の製造方法として、原料を熔融した後、急冷して得た固化物から繊維状結晶を成長させる方法が知られているが（舟橋他、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000)、pp.1127-1129）、本発明方法は、熔融温度を下回る温度で熱処理するだけで単結晶を得ることが出来るので、熱処理作業が比較的容易で安全性が高く、しかもコスト面でも有利な方法である。

本発明方法で得られる複合酸化物単結晶の大きさは、原料物質の種類、組成比、熱処理条件等により変わり得るが、通常、長さ10～10000μm程度、幅20～200μm程度、厚さ1～5μm程度のリボン形状の繊維状の複合酸化物単結晶となる。

図1に、後述する実施例1で得られた複合酸化物のX線回折結果（曲線a）と、実施例12で得られた複合酸化物のX線回折結果（曲線b）を示す。

また、該複合酸化物の結晶構造は、X線回折結果と透過型電子顕微鏡による測定結果から、平均組成が、 $\text{Bi}_{1.5\sim 3.1}\text{Pb}_{0\sim 0.5}\text{Sr}_{1.3\sim 2.2}\text{Ca}_{0\sim 0.8}\text{Co}_2\text{O}_{9-x}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の複合酸化物は、Coの周囲を六個の酸素が八面体配位した単位格子がその一辺を共有するように層状に広がった CoO_2 層と、 $\text{MO}-\text{M}'\text{O}-\text{M}'\text{O}-\text{MO}$ (MはSr又はCaであり、M'はBi又はPbである) の順で積み重なった岩塩 (NaCl) 構造を有する層とがc-軸方向に交互積層した構造を有するものであり、平均組成が $\text{Ca}_{1.3\sim 3.0}\text{Sr}_{0\sim 0.5}\text{Bi}_{0\sim 0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5-x}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の複合酸化物は、Coの周囲を六個の酸素が八面体配位した単位格子がその一辺を共有するように層状に広がった CoO_2 層と、 $\text{M}''\text{O}-\text{CoO}-\text{M}''\text{O}$ (M''はCa、Sr又はBi) の順で積み重な

った岩塩 (NaCl) 構造を有する層とが c 軸方向に交互積層した構造を有するものと判断できた。図 2 に、前者の結晶構造を $\text{BC}-222$ 相、後者の結晶構造を $\text{Co}-225$ 相として模式的に示す。

この様にして得られる複合酸化物単結晶は、高いゼーベック係数を有し、しかも単結晶であることによって高い電気伝導度を有するものとなり、優れた熱電変換性能を発揮することができる。この様な特性を利用して、該複合酸化物単結晶は、例えば、従来の金属間化合物材料では不可能であった、空气中、高温で用いる熱電変換材料、例えば、 P 型熱電変換材料等として有効に用いることができる。

以上の様に、本発明の方法によれば、融点を下回る比較的低い温度で熱処理するだけで、優れた熱電変換性能を有する複合酸化物単結晶を製造することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 及び実施例 12 で得られた複合酸化物の X 線回折結果を示す図面である。図 2 は、本発明方法によって得られる複合酸化物の結晶構造を示す模式図である。図 3 は、実施例 1 で得られた複合酸化物単結晶の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。図 4 は、実施例 1 で得られた複合酸化物単結晶のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。図 5 は、実施例 1 で得られた複合酸化物単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

Bi 源として酸化ビスマス (Bi_2O_3)、 Sr 源として炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、 Ca 源として炭酸カルシウム (CaCO_3)、 Co 源として酸化コバルト (Co_3O_4) 及び Te 源として酸化テルル (TeO_2) を用い、これらの原料を、 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Co} : \text{Te}$ (原子比) = $2 : 2 : 2 : 2 : 0.5$ となる割合で十分に混合した後、アルミナルツボに入れ、電気炉を用いて、空气中、 800°C で 10 時間仮焼を行った。

次いで、仮焼物を粉碎し加圧成形した後、該成形体を空气中で 840°C で 20 時間焼成して結晶質の焼成物を得た。この焼成物を酸素気流中 ($150\text{ml}/$

分)、920℃で100時間熱処理することによって、焼結体の表面に繊維形状を有する複合酸化物の単結晶が成長した。

得られた複合酸化物単結晶の走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。図3から明らかなように、本発明方法で得られる複合酸化物単結晶は、焼結体の表面に成長したリボン形状を有する結晶であり、良く成長した面がa b面、厚さ方向がc軸に相当するものである。

また、X線回折(XRD)及び特性X線分析(EDX)によって得られた複合酸化物を同定したところ、平均組成は、 $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.3}\text{Co}_2\text{O}_{8.7}$ であった。

得られた複合酸化物単結晶について、100～975 K(絶対温度)におけるゼーベック係数(S)の温度依存性を示すグラフを図4に示す。図4から、この複合酸化物は、 $100\text{ }\mu\text{V/K}$ を上回るゼーベック係数を有し、温度上昇とともにゼーベック係数が増加することが判る。尚、後述する全ての実施例において同様の温度依存性が認められ、200 K以上の温度で $100\text{ }\mu\text{V/K}$ を上回るゼーベック係数であった。

更に、該複合酸化物の100～975 K(絶対温度)における電気抵抗率(ρ)の温度依存性を示すグラフを図5に示す。後述する全ての実施例においても同様の温度依存性が観察された。

実施例2～25

表1及び表2の出発組成の項に示した配合割合となるように出発原料を混合し、実施例1と同様にして仮焼物を製造し、粉碎後、結晶質の焼成物を製造し、次いで、表1及び表2に示す熱処理温度、熱処理時間及び酸素流量の条件下で熱処理することによって、焼結体表面に複合酸化物の単結晶を成長させた。

得られた単結晶の平均組成、973 Kにおける電気抵抗率、及び973 Kにおけるゼーベック係数を表1及び2に示す。尚、実施例1～14の複合酸化物単結晶は、Coの周囲を六個の酸素が八面体配位した単位格子がその一辺を共有するように層状に広がった CoO_2 層と、 $\text{MO}-\text{M}'\text{O}-\text{M}'\text{O}-\text{MO}$ (MはSr又はCaであり、M'はBi又はPbである)の順で積み重なった岩塩(NaCl)構造を有する層とがc-軸方向に交互積層した構造を有するものであり、実施

例 15～25の複合酸化物単結晶は、Coの周囲を六個の酸素が八面体配位した単位格子がその一辺を共有するように層状に広がった CoO_2 層と、 $\text{M}''\text{O}-\text{CoO}-\text{M}''\text{O}$ (M'' はCa、Sr又はBi)の順で積み重なった岩塩(NaCl)構造を有する層とがc-軸方向に交互積層した構造を有するものであった。

5 実施例 2～25では、原料として以下の化合物を用いた。

- ・ Bi源…酸化ビスマス (Bi_2O_3)
- ・ Pb源…酸化鉛 (PbO)
- ・ Sr源…炭酸ストロンチウム (SrCO_3)
- ・ Ca源…炭酸カルシウム (CaCO_3)
- 10 ・ Co源…酸化コバルト (Co_3O_4)
- ・ Te源…酸化テルル (TeO_2)

表 1

No.	出発組成 Bi:Pb:Sr:Ca:Co:Te	熱処理温度・時間 酸素流量	単結晶平均組成 Bi:Pb:Sr:Ca:Co:O	ゼーベック 係数 μVK^{-1}	抵抗率 $\text{m}\Omega\text{ cm}$
1	2.0:0:2.0:2.0:2.0:0.5	920 °C 100 時間 150 ml	2.1 : 0 : 2.0 : 0.3 : 2.0 : 8.7	220	3.1
2	2.0:0:2.0:2.0:2.0:1.0	880 °C 300 時間 150 ml	2.2 : 0 : 2.1 : 0.2 : 2.0 : 8.6	195	2.8
3	2.0:0:2.0:2.0:2.0:1.5	940 °C 60 時間 300 ml	2.1 : 0 : 2.1 : 0.1 : 2.0 : 9.0	180	3.0
4	1.8:0:1.8:1.8:2.0:0.5	920 °C 100 時間 150 ml	2.0 : 0 : 1.9 : 0.2 : 2.0 : 8.8	185	2.9
5	1.8:0:1.8:1.8:2.0:1.0	940 °C 300 時間 300 ml	2.0 : 0 : 2.0 : 0.1 : 2.0 : 8.9	190	3.2
6	1.8:0:1.8:1.8:2.0:1.5	940 °C 300 時間 0 ml	2.1 : 0 : 2.2 : 0.1 : 2.0 : 8.5	190	3.2
7	2.5:0:2.5:2.5:2.0:0.5	860 °C 300 時間 150 ml	2.4 : 0 : 2.3 : 0.5 : 2.0 : 8.8	185	2.5
8	2.5:0:2.5:2.5:2.0:1.0	880 °C 300 時間 150 ml	2.3 : 0 : 2.2 : 0.3 : 2.0 : 8.6	210	3.2
9	2.5:0:2.5:2.5:2.0:1.5	900 °C 300 時間 150 ml	2.3 : 0 : 2.3 : 0.3 : 2.0 : 8.7	200	3.0
10	2.0:0:1.8:1.8:2.0:0.5	880 °C 100 時間 150 ml	2.0 : 0 : 1.9 : 0.2 : 2.0 : 8.9	180	3.4
11	1.8:0:2.0:1.8:2.0:0.5	940 °C 300 時間 300 ml	2.0 : 0 : 2.0 : 0.3 : 2.0 : 8.9	170	2.6
12	1.6:0.6:2.0:1.8:2.0:0.5	880 °C 100 時間 150 ml	1.5 : 0.5 : 2.0 : 0.2 : 2.0 : 8.7	220	2.4
13	1.8:0.2:2.0:1.8:2.0:0.5	880 °C 100 時間 150 ml	1.8 : 0.1 : 2.1 : 0.3 : 2.0 : 8.9	240	2.5
14	1.8:0.6:2.0:1.8:2.0:0.5	880 °C 100 時間 150 ml	1.8 : 0.3 : 1.9 : 0.2 : 2.0 : 9.0	250	2.4

表 2

No.	出発組成 Bi:Sr:Ca:Co:Te	熱処理温度・時間 酸素流量	単結晶平均組成 Ca:Sr:Bi:Co:O	ゼーベック 係数 μVK^{-1}	抵抗率 $\text{m}\Omega\text{ cm}$
15	1.0:1.0:1.0:2.0:0.5	900 °C 100 時間 150 ml	1.7 : 0.2 : 0.2 : 2.0 : 4.8	200	1.3
16	1.0:1.0:1.0:2.0:1.0	880 °C 300 時間 150 ml	1.6 : 0.3 : 0.3 : 2.0 : 4.7	190	1.4
17	1.0:1.0:1.0:2.0:1.5	920 °C 60 時間 300 ml	1.4 : 0.2 : 0.2 : 2.0 : 4.9	185	1.2
18	0.5:0.5:0.5:2.0:0.5	900 °C 100 時間 150 ml	1.4 : 0.3 : 0.4 : 2.0 : 4.9	175	1.6
19	0.5:0.5:0.5:2.0:1.0	920 °C 300 時間 300 ml	1.4 : 0.4 : 0.3 : 2.0 : 4.8	190	1.8
20	0.5:0.5:0.5:2.0:1.5	940 °C 300 時間 0 ml	1.4 : 0.3 : 0.3 : 2.0 : 4.5	180	2.0
21	1.5:1.5:1.5:2.0:0.5	860 °C 300 時間 150 ml	1.7 : 0.4 : 0.3 : 2.0 : 4.7	170	1.7
22	1.5:1.5:1.5:2.0:1.0	880 °C 300 時間 150 ml	1.6 : 0.5 : 0.3 : 2.0 : 4.8	185	2.0
23	1.5:1.5:1.5:2.0:1.5	880 °C 300 時間 150 ml	1.7 : 0.4 : 0.2 : 2.0 : 4.7	200	1.5
24	1.0:0.5:0.5:2.0:0.5	860 °C 100 時間 150 ml	1.4 : 0.6 : 0.3 : 2.0 : 4.8	190	1.8
25	0.5:1.0:0.5:2.0:0.5	920 °C 300 時間 300 ml	1.5 : 0.4 : 0.3 : 2.0 : 4.9	170	1.4

請 求 の 範 囲

1. Bi含有物、Sr含有物、Ca含有物、Co含有物及びTe含有物からなる原料混合物、又はこれにPb含有物を加えた原料混合物を、酸素含有雰囲気中で融点を下回る温度で熱処理することを特徴とする複合酸化物単結晶の製造方法。

5 2. 複合酸化物単結晶が、焼結体の表面から成長した繊維状の単結晶である請求項1に記載の方法。

3. 熱処理温度が800～1000℃である請求項1に記載の複合酸化物単結晶の製造方法。

10 4. 原料混合物におけるBi含有物、Pb含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物の混合割合が、Bi:Pb:Sr:Ca:Co:Te（元素比）＝1.6～2.5:0～0.6:1.8～2.5:1.8～2.5:2.0:0.5～1.5であり、形成される酸化物単結晶の平均組成が、 $Bi_{1.5\sim3.1}Pb_{0\sim0.5}Sr_{1.3\sim2.2}Ca_{0\sim0.8}Co_{2}O_{9-x}$ （ $0\leq x\leq 1.0$ ）である請求項1～3のいずれかに記載の複合酸化物単結晶の製造方法。

15 5. 原料混合物におけるBi含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物の混合割合が、Bi:Sr:Ca:Co:Te（元素比）＝1.8～2.5:1.8～2.5:1.8～2.5:2.0:0.5～1.5であり、形成される酸化物単結晶の平均組成が、 $Bi_{1.9\sim3.1}Sr_{1.3\sim2.2}Ca_{0\sim0.8}Co_{2}O_{9-x}$ （ $0\leq x\leq 1.0$ ）である請求項1～3のいずれかに記載の複合酸化物単結晶の製造方法。

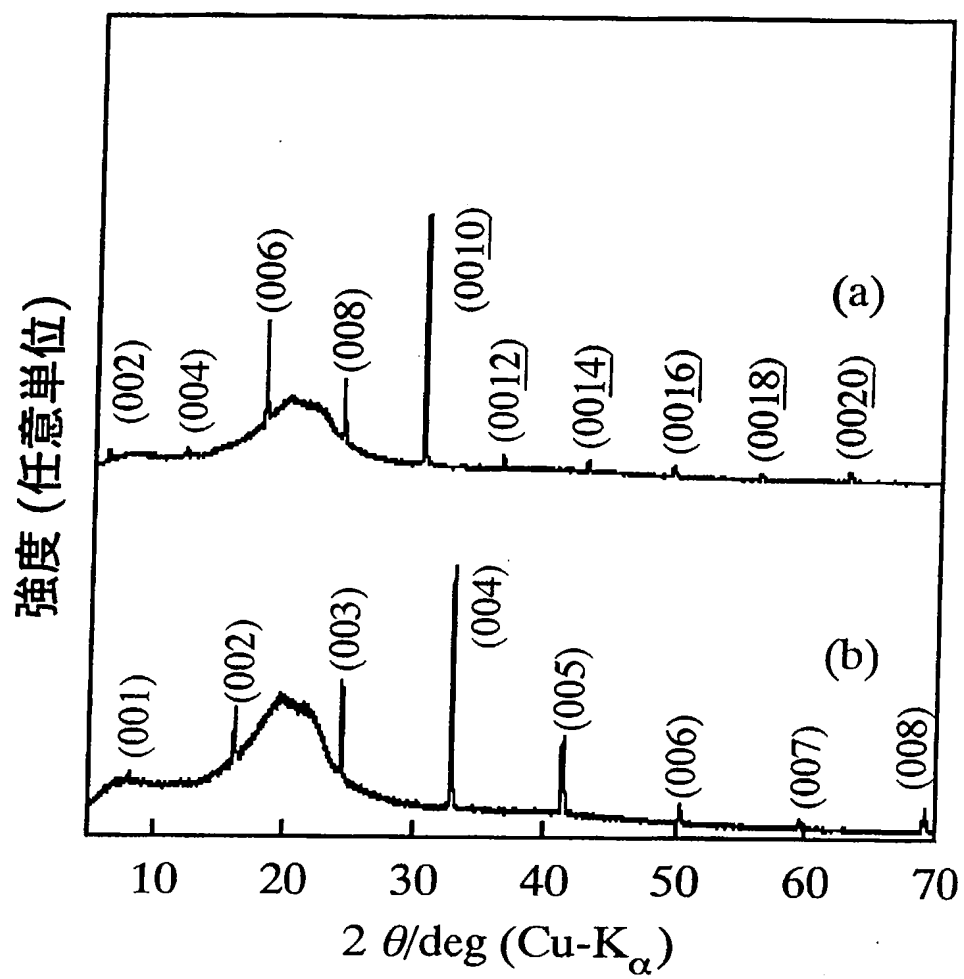
20

6. 原料混合物におけるBi含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物の混合割合が、Bi:Sr:Ca:Co:Te（元素比）＝0.5～1.5:0.5～1.5:0.5～1.5:2.0:0.5～1.5であり、形成される酸化物単結晶の平均組成が、 $Ca_{1.3\sim3.0}Sr_{0\sim0.5}Bi_{0\sim0.5}Co_{2}O_{5-x}$ （ $0\leq x\leq 1.0$ ）である請求項1～3のいずれかに記載の複合酸化物単結晶の製造方法。

25

1 / 5

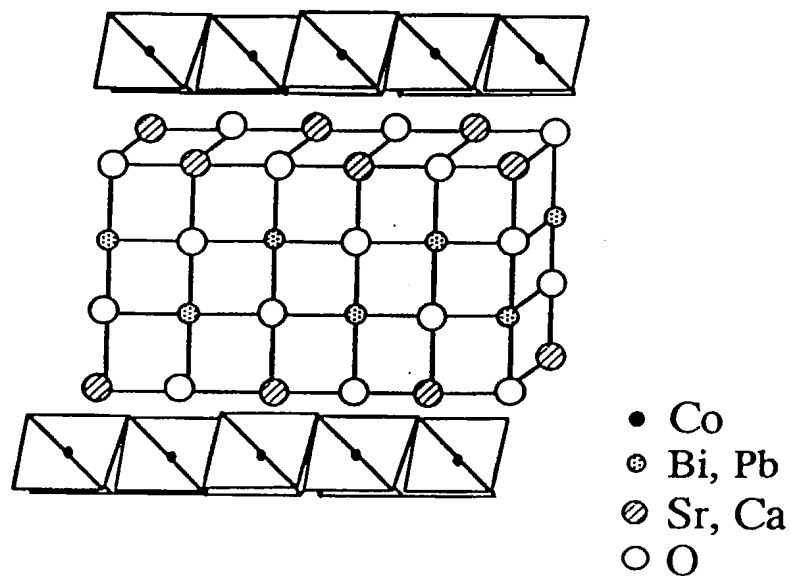
図 1



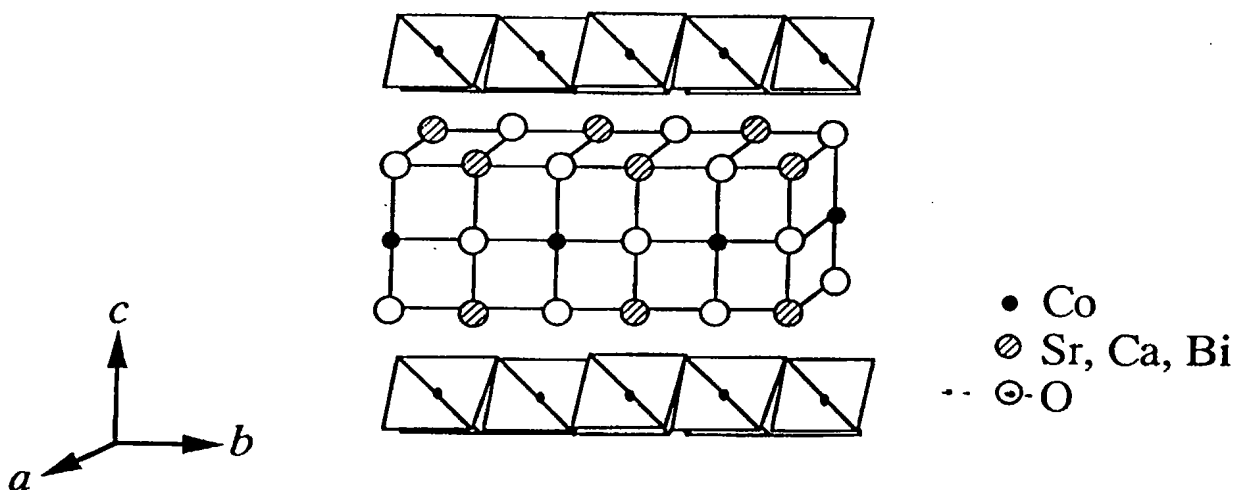
2 / 5

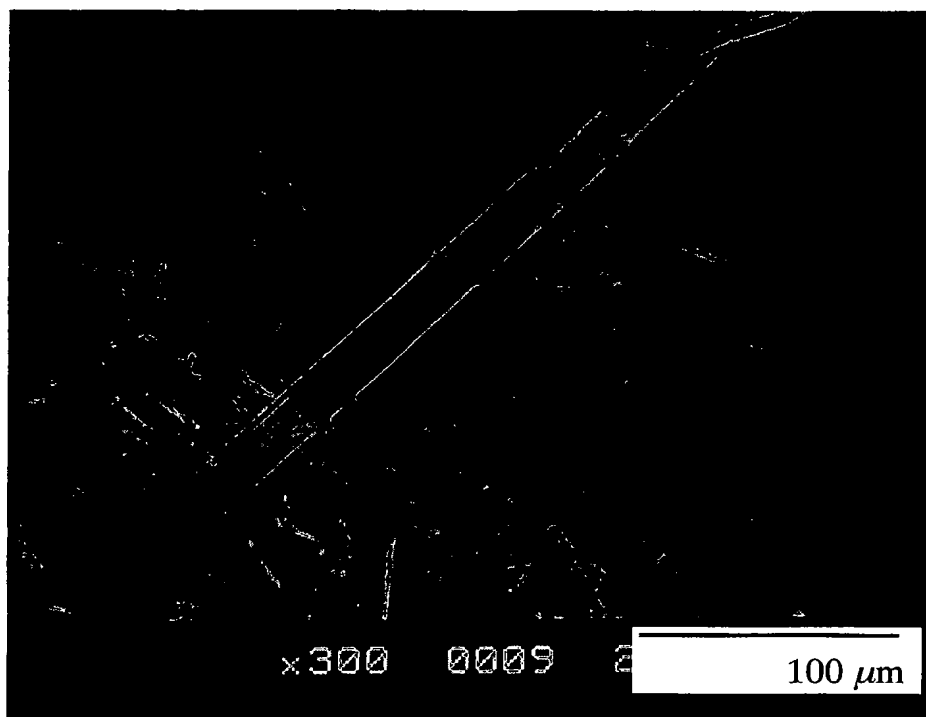
図 2

BC-222相



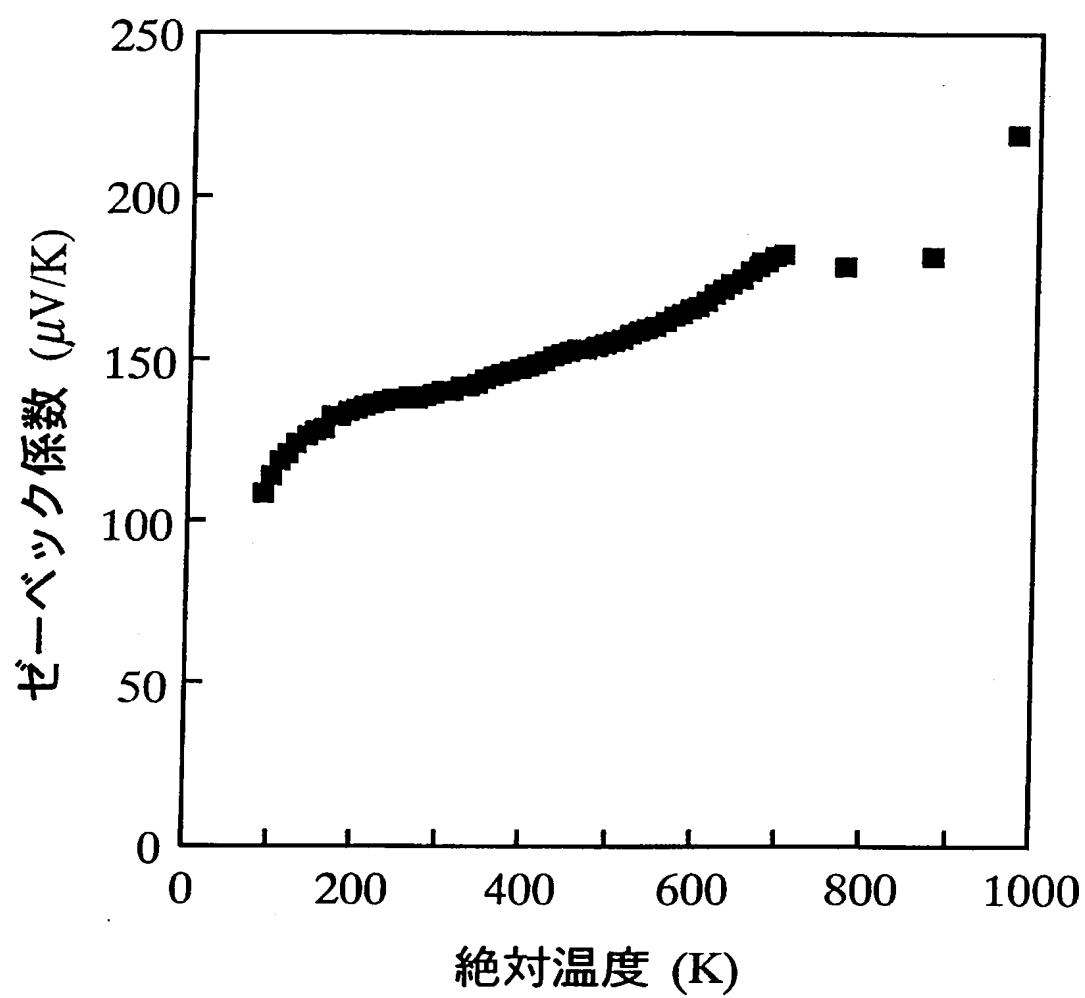
Co-225相





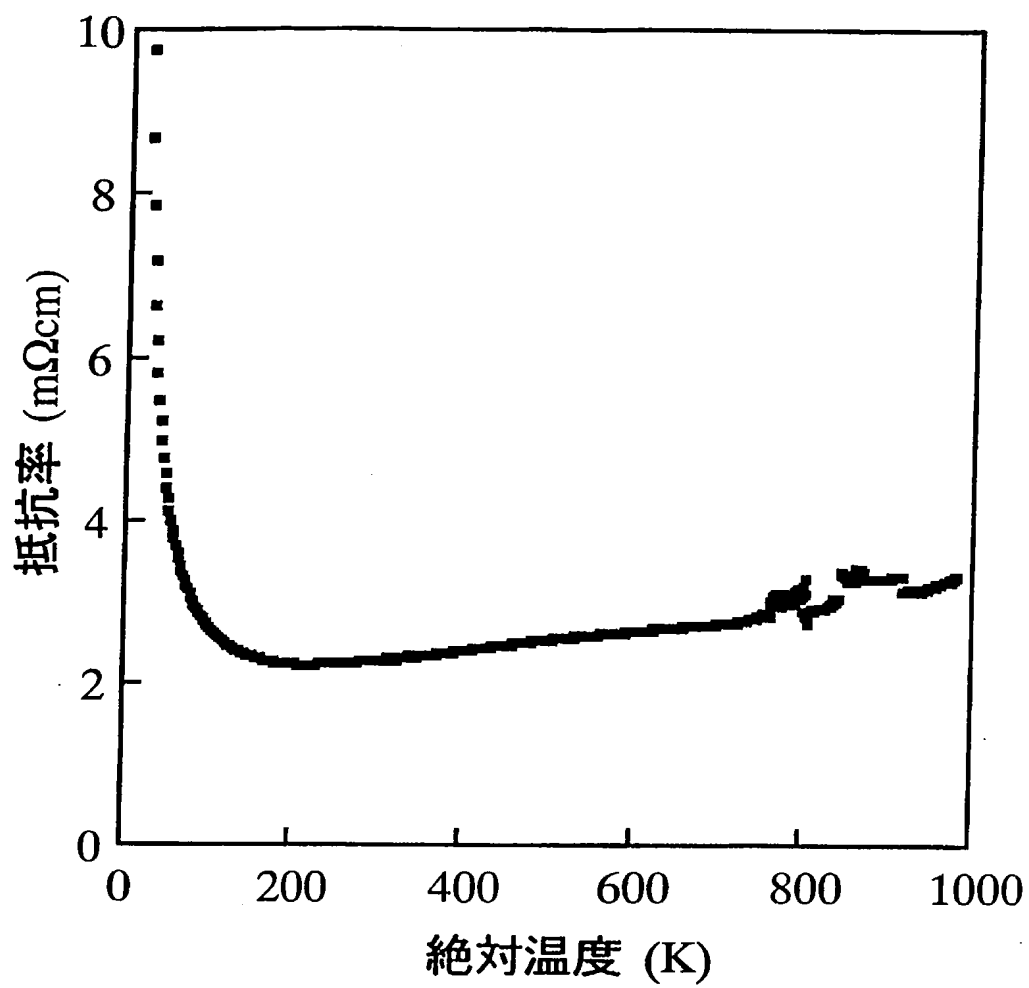
4 / 5

図 4



5 / 5

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, JICST FILE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Ryoji FUNABASHI et al., An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air. Japanese Journal of Applied Physics. Vol.39, No.11B, 15 November, 2000 (15.11.00), pages 1127 to 1129	1-6
A	JP 2001-64021 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 13 March, 2001 (13.03.01), (Family: none)	1-6
A	JP 2001-19544 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 23 January, 2001 (23.01.01), (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June, 2002 (21.06.02)

Date of mailing of the international search report

09 July, 2002 (09.07.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-100814 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)), 05 April, 2002 (05.04.02), & EP 1174933 A2	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C30B29/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Ryoji FUNABASHI et al. An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air. Japanese Journal of Applied Physics. Vol.39, No.11B, 15 Nov. 2000, pp.1127-1129	1-6
A	JP 2001-64021 A (工業技術院長) 2001.03.13 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-19544 A (工業技術院長) 2001.01.23 (ファミリーなし)	1-6
PA	JP 2002-100814 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.04.05 & EP 1174933 A2	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.06.02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏



4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416